Beitrag zur Kenntniss

von

Abkömmlingen bromirter Aniline.

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

GENEHMIGTE

INAUGURAL-DISSERTATION

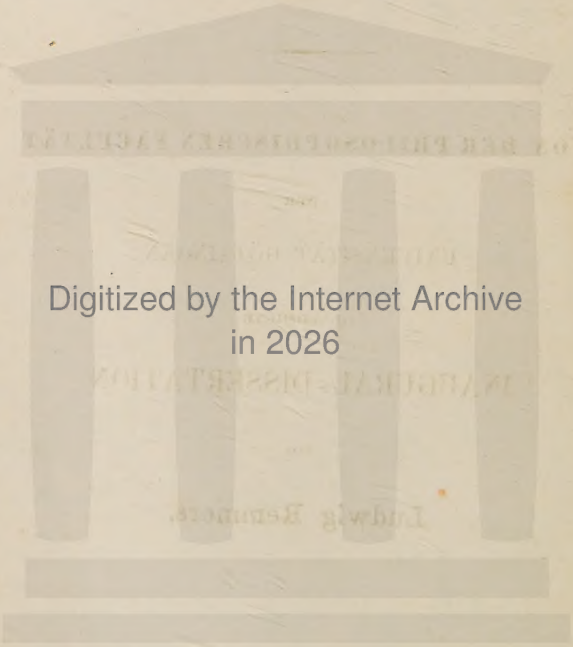
VON

Ludwig Remmers.

BERLIN 1874.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Marienstr. 10.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0050

Vorliegende Arbeit, welche ich einer hohen philosophischen Fakultät als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, wurde im Berliner Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Es ist hier der Ort, wo ich eine mir angenehme Pflicht erfüllen kann, indem ich meinem hochverehrten Lehrer, dem Herrn Prof. A. W. Hofmann für das meiner Ausbildung geschenkte Interesse, sowie für die freundliche Unterstützung mit Rath und That bei dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

Aus dem Anilin entstehen durch Vertretung des der Amidogruppe angehörigen Wasserstoffs durch Säureradikale die sogenannten Anilide. Diese Vertretung kann entweder ganz oder nur theilweise erfolgen, d. h. Erstens beide Wasserstoffatome der Amidogruppe werden entweder durch einen zweiwerthigen Rest einer zweibasischen Säure oder durch zwei einwerthige von einbasischen Säuren ersetzt. Oder zweitens nur ein Wasserstoffatom wird durch einen einwerthigen Säurerest oder durch eine Affinität eines zwei- resp. mehrwerthigen Säure-

radikals vertreten. In diesem letzteren Falle führt dasselbe dann noch Atome oder Atomgruppen, z. B. Hydroxyl oder den Ammoniakrest in die Verbindung ein, oder aber es vereinigt 2 Moleküle Anilin.

Ferner entstehen aus dem Anilin durch Vertretung von Wasserstoff im Benzolkern durch Elemente und Atomgruppen zahlreiche Substitutionsprodukte. Es ist nun klar, dass Derivate dargestellt werden können, in denen beide Umwandlungen eingetreten sind. Diese Verbindungen können als Abkömmlinge sowol von den erstgenannten Aniliden als auch von den letztgenannten substituirten Anilinen aufgefasst werden. Demnach sind zwei Wege zu ihrer Darstellung gegeben: einmal durch Substitution der Wasserstoffatome fertig gebildeter Anilide im Benzolkern und zweitens aus Anilinen, deren Wasserstoff im Benzolkern bereits ganz oder theilweise ersetzt ist, durch Behandlung derselben mit Säuren, Säurechloriden und Anhydriden.

Mills[1]) stellte zuerst durch Einwirkung von Brom auf in Wasser gelöstes Acetanilid bis zur bleibenden Gelbfärbung der Flüssigkeit Bromacetanilid dar, welches von gleichzeitig gebildetem Dibromacetanilid nicht getrennt werden konnte; ferner auf ganz ähnliche Weise die Chlorverbindung. Griess[2]) stellte durch weitere Einwirkung von Brom oder durch Versetzen von in Wasser suspendirtem Acetanilid mit der theoretisch berechneten Menge Brom das Dibromacetanilid dar; ebenso

---

[1]) Jahresberichte 13. S. 348.

[2]) Ann. Ch. Pharm. 121. S. 268.

die Chlorverbindung. Alle diese Körper werden durch Behandeln mit Alkalien leicht und vollständig in Brom- und Chlorsubstitutionsprodukte des Anilins übergeführt. Weitere Derivate der Bromacetanilide sind bislang noch nicht dargestellt, und ich habe es mir deshalb zur Aufgabe gemacht, in dieser Richtung einige Lücken auszufüllen.

Der Ausgangspunkt für die Untersuchung war zwischen 182—184° siedendes Anilin, wie es durch fractionirte Destillation aus dem im Handel vorkommenden Anilin gewonnen wurde. Dasselbe wurde im Kolben mit aufrechtstehendem Kühler mit etwa gleichviel Eisessig einige Stunden lang gekocht und dann in kaltes Wasser gegossen. Die niederfallende Krystallmasse wurde filtrirt, etwas ausgewaschen, um die überschüssige Essigsäure und das etwa noch unzersetzte essigsaure Anilin fortzunehmen, und dann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das so dargestellte Acetanilid löst sich mit Leichtigkeit in Alkohol, Aether und heissem Wasser und krystallisirt aus allen Lösungsmitteln, besonders schön aber aus Wasser, in grossen, glänzenden, weissen Plättchen vom Schmelzpunkte 112°.

Während ich mit meiner Untersuchung beschäftigt war, erschien eine von meiner Untersuchung sehr verschiedene theoretische Ziele verfolgende Abhandlung der Herren H. Hübner und H. Retschy[1]), in der ein Theil der hier aufgeführten Verbindungen beschrieben

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1873. S. 795 und Inaugural-Dissertation von Herrn H. Retschy (Göttingen 1873).

wurde. Ich werde angeben, wo meine ganz unabhängig gewonnenen Beobachtungen mit denjenigen von H. und R. übereinstimmen und wo sie von denselben abweichen.

Ueber die Einwirkung von Brom auf Acetanilid.

Die Bromirung dieses Körpers war mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Wie schon Mills und Griess fanden, ist das Produkt, welches man erhält, wenn man zu in Wasser gelöstem Acetanilid Brom bis zur bleibenden Gelbfärbung setzt, stets ein Gemenge von viel Monobromacetanilid mit wenig Dibromacetanilid, deren Trennung durch Krystallisation nicht zu bewirken ist. Nimmt man in Wasser suspendirtes Acetanilid, so ist etwa gleichviel Mono- und Dibromacetanilid vorhanden und, sobald man nicht für starke Kühlung sorgt, viel Tibromanilin, auf dessen Auftreten dabei ich gleich zurückkommen werde.

Ich versuchte deshalb die Bromirung in alkoholischer Lösung vorzunehmen: Zu einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Acetanilid wurde tropfenweise Brom zugesetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich dabei ziemlich stark, Essigäther trat auf, der am Geruch erkannt wurde, und beim Erkalten schieden sich aus der Lösung lange, weisse Nadeln ab. Dieselben wurden abfiltrirt, aus Alkohol umkrystallisirt und der Analyse unterworfen.

0,2158 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben, mit chlorfreiem Aetzkalk geglüht nach dem

Lösen in Salpetersäure mit $AgNO_3$ gefüllt 0,3678 Grm. AgBr., entsprechend 0,1565 Grm. oder 72,52% Br.

Aus der Mutterlauge wurde auf Zusatz von viel Wasser derselbe Körper abgeschieden. Derselbe bildet, aus heissem Alkohol durch langsames Erkaltenlassen krystallisirt, sehr lange weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 117° liegt, ist in Wasser, selbst in siedendem, vollständig unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, dagegen leicht in heissem und in Aether. Jn heissen concentrirten Säuren, namentlich in Eisessig, löst er sich in grosser Menge und fällt beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus. Dieses ganze Verhalten und die Analyse characterisirt ihn als Tribromanilin.

	Theorie:	Versuch:
Brom	72,72%	72,52%

Die dabei verlaufende Reaction ist diese: Wie Merz und Weith[1]) fanden, geht Acetanilid mit verdünnter, siedender Schwefelsäure behandelt, leicht in Essigsäure und schwefelsaures Anilin über. Eine analoge Spaltung tritt ein, wenn bei einer geringen Temperaturerhöhung Bromwasserstoffsäure in statu nascendi wirkt. Wie oben bemerkt, bildet sich beim Zuschütten von Brom zu in Wasser suspendirtem Acetanilid, wenn nicht sehr stark gekühlt wird, neben Mono- und Dibromacetanilid viel Tribromanilin; wendet man eine alkoholische Lösung an, so entsteht nur letzteres. Das Brom wirkt also zuerst so ein, dass unter Temperaturerhöhung die Mono-

[1]) Jahresberichte f. 1869. S. 603.

bromverbindung und Bromwasserstoffsäure gebildet wird; diese zersetzt das Acetanilid in Essigsäure, welche mit dem Alkohol Essigäther bildet, und in bromwasserstoffsaures Anilin resp. Bromanilin, welches sich mit dem nach und nach zugefügten überschüssigen Brom zu Tribromanilin verbindet. Arbeitet man mit in Wasser suspendirter Substanz, so verhindert die grosse Menge Wasser die gleichmässige Temperaturerhöhung, und es bildet sich etwa zu gleichen Theilen Mono- und Dibromacetanilid und Tribromanilin. Vollständig wird aber die Ueberführung in letzteres, wenn man die Reaction durch Wärme unterstützt, also z. B. auf dem Wasserbade etwas erwärmt. Ich that dies, um vielleicht so zu einem höher bromirten Acetanilid zu gelangen.

Zu in Wasser suspendirtem Acetanilid fügte ich Brom im Ueberschuss zu und erwärmte dann kurze Zeit auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wurde die gebildete Krystallmasse abfiltrirt, mit Wasser mehrmals ausgekocht, um das überschüssige Brom fortzunehmen, und dann in Alkohol gelöst. In Lösung ging reines Tribromanilin, während ein schön gelber Körper zurückblieb, der sich in heissem Alkohol nur in geringer Menge löst. Derselbe ist gleichfalls von mir untersucht worden, und lasse ich die Resultate dieser Untersuchung später folgen.

Die Ueberführung von Acetanilid in Monobromacetanilid gelingt jedoch vollständig und schnell, wie auch die Untersuchungen von Hübner und Retschy ergeben, wenn man unter sehr starker Kühlung die theoretisch berechnete Menge Brom nach und nach in eine Lösung

von Acetanilid in Eisessig einfügt und dann das Gemisch in viel kaltes Wasser giesst. Das bei dieser Behandlung niederfallende, aus Alkohol mehrmals umkrystallisirte Produkt erwies sich als reines Monobromacetanilid.

Zur Darstellung der Dibromverbindung versuchte ich dieselbe Methode anzuwenden, allein ohne genügenden Erfolg. Als ich unter guter Kühlung zu der Lösung des Acetanilids in verhältnissmässig viel Eisessig langsam die für Dibromacetanilid berechnete Menge Brom zusetzte, erstarrte, lange bevor die ganze Menge Brom verbraucht war, plötzlich die Masse. Die noch unangegriffene Monobromverbindung wurde mit niedergerissen und dergestalt eingehüllt, dass das überschüssige Brom trotz starken, anhaltenden Schüttelns Einwirkung nicht mehr ausüben konnte. Das resultirende Produkt war demnach ein Gemenge von Di- und Monobromacetanilid.

Die höher bromirten Derivate wurden bei der Einwirkung von Brom auf Acetanilid überhaupt nicht erhalten.

Ich habe daher behufs Darstellung des Mono-, Di- und Tribromacetanilids den zweiten von der Theorie angegebenen Weg benutzt; dieselben nämlich durch Acetyliren der entsprechenden Bromaniline gewonnen. Das so erhaltene Monobromacetanilid ist natürlich mit dem durch Bromiren von Acetanilid in essigsaurer Lösung dargestellten identisch.

Zur Darstellung dieser verschiedenen Bromaniline nach der von Mills und Griess angegebenen Methode

habe ich das oben erwähnte Product verwandt, welches beim Zusammenbringen von Brom und in Wasser suspendirtem Acetanilid entsteht und Mono- und Dibromacetanilid neben Tribromanilin enthält. Dieses Gemenge wurde vom Wasser befreit, mit concentrirter Natronlauge versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Mit den Wasserdämpfen gingen reichliche Mengen einer weissen Krystallmasse über, die sich zum grössten Theile schon im Kühler absetzten und von dort leicht entfernt werden konnten. Gegen Ende der Operation bildeten sich oben im Destillirkolben feine, lange, weisse Nadeln von Tribromanilin. Die Destillation wurde dann unterbrochen, der Rückstand im Kolben mit Salzsäure angesäuert und filtrirt, das Ungelöstbleibende mit ziemlich verdünnter Salzsäure ausgekocht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. So behandelt erwies es sich als reines Tribromanilin. Die mit den Wasserdämpfen übergegangene Krystallmasse wurde vom Wasser getrennt und mit heisser Salzsäure behandelt; ungelöst bleibt dabei wenig Tribromanilin, während salzsaures Mono- und Dibromanilin in Lösung gehen.

Zur Trennung dieser wurde das Gemisch auf dem Wasserbade vollständig zur Trockne verdampft, mit heissem Wasser ausgezogen und ziemlich heiss filtrirt. Da das salzsaure Salz des Dibromanilins — einer weit schwächeren Base als das Monobromanilin — schon beim Kochen mit Wasser seine Säure abgiebt und in die unlösliche freie Base übergeht, so bleibt dieselbe auf diese Weise ungelöst zurück, während die salzsaure Monoverbindung in Lösung geht. Hieraus wurde durch

Zersetzen mit Natriumhydrat die freie Base abgeschieden, zur Reinigung noch einmal in das salzsaure Salz verwandelt und nun mittelst Alkali in vollendeter Reinheit gefällt. Auf gleiche Weise wurde das bei der Behandlung mit heissem Wasser zurückbleibende Dibromanilin gereinigt.

Nach der Angabe von Retschy ist die Ausbeute an den verschiedenen Produkten nach diesem Verfahren eine schlechte, während nach meinen Beobachtungen dieselbe vielmehr eine sehr befriedigende zu nennen ist, wenn man nur statt Kali — Natronlauge anwendet und zwar diese in einem sehr grossen Ueberschuss.

Der bei der Behandlung von Acetanilid mit Brom in der Wärme neben Tribromanilin erhaltene, in heissem Alkohol schwer lösliche, schön gelbe Körper ist gleichfalls von mir untersucht, und ich glaube die Ergebnisse dieser Untersuchung hier mittheilen zu dürfen, wenn sie auch nicht zu einem positiven Resultate gelangt ist.

Ebenso schwer löslich, wie in Alkohol, ist der Körper in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, in Aether, Benzol, Nitrobenzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und in Eisessig. Er krystallisirt aus denselben in goldgelben Blättchen, die mit grosser Leichtigkeit, ohne vorher zu schmelzen, unzersetzt sublimiren. Da mir die mit heissem Alkohol oft ausgewaschenen Krystalle, unter dem Mikroskope betrachtet, von grosser Reinheit zu sein schienen, so machte ich eine Brombestimmung und eine Verbrennung davon:

0,2574 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit Bleichromat 0,1754 Grm. CO_2 und 0,0126 Grm. H_2O,

entsprechend 0,0478 Grm. oder 18,58 % C und 0,0014 Grm. oder 0,54 % H.

0,2471 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Carius im zugeschmolzenen Rohr mit rauchender Salpetersäure und etwas $AgNO_3$ einige Stunden lang auf 220—250° erhitzt: 0,4245 Grm. AgBr entsprechend 0,1806 Grm. oder 73,08 % Br.

Eine Controllverbrennung von mehrmals aus Eisessig und Alkohol umkrystallisirter Substanz ergab:

0,3054 Grm. Substanz lieferten 0,2106 Grm. CO_2 und 0,0100 Grm. H_2O entsprechend 0,05743 Grm. oder 18,8 % C und 0,0011 Grm. oder 0,36 % H.

Die höher bromirten Acetanilide resp. Aniline, wofür ich den Körper anfangs zu halten geneigt war, verlangen jedoch andere Zahlen, besonders eine höhere für Wasserstoff. Da nun auch die Prüfung auf einen Gehalt an Stickstoff und der Acetgruppe ein negatives Resultat ergab, so lag die Vermuthung nahe, dass bei der Reaction Bromanil gebildet sei.

Bromanil, ein Gemenge von Tri- und Tetrabromchinon, wurde zuerst von Stenhouse[1]) erhalten durch Einwirkung von Brom auf Pikrinsäure neben Brompikrin; dann von demselben[2]) bei Einwirkung von Brom auf Phenol; später von verschiedenen Chemikern als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Brom auf verschiedene aromatische Substanzen, z. B. von Hübner und Ohly[3]) bei der Darstellung von Brombenzoësäure

[1]) Ann. Chem. Pharm. 91. S. 307.
[2]) Zeitschr. f. Chem. 13. S. 144.
[3]) Jahresber. 19. S. 343.

aus Benzoësäure, Brom und Wasser, und von Reinecke[1]) bei sehr langer Einwirkung von Brom auf Tribromanisol.

Versuche, die ich angestellt habe, um die Identität des fraglichen Körpers mit diesem Bromanil festzustellen, liessen die ausgesprochene Vermuthung zur Gewissheit werden. Einmal war den Analysen nach zu urtheilen der erhaltene Körper, ganz analog dem Chloranil, ein Gemenge von fast gleichen Theilen Tri- und Tetrabromchinon.

	Berechnet für Tribromchinon		Tetrabromchinon	Gefunden I.	II.
C	20,87	—	16,98	18,58	18,80
H	0,29	—	—	0,54	0,36
Br	69,56	—	75,47	73,08	—
O	9,28	—	7,55	—	—

Und zweitens war das ganze Verhalten genau dasselbe, wie es Stenhouse und Andere für Bromanil beobachtet hatten.

Es bildet goldgelbe Blättchen, die schon bei etwa 140° anfangen, zu schwefelgelben Krystallen zu sublimiren, meistens ohne vorher zu schmelzen, ist vollständig unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in allen siedenden organischen Lösungsmitteln.

Es lässt sich durch Einleiten von schwefliger Säure zu Bromhydranil reduciren, das sich seinerseits ausserordentlich leicht wieder oxydiren lässt.

Es löst sich in erwärmter Kali- oder Natronlauge anfangs auf, setzt aber bald braunrothe Nadeln von

[1]) Jahresber. 19. S. 387.

bromanilsaurem Alkali ab, die in concentrirten Alkalien unlöslich sind, während sie von Wasser leicht gelöst werden. Aus dieser wässrigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von Säuren die Bromanilsäure, $C_6 Br_2 (OH)_2 O_2$ in glänzenden Krystallschuppen ab.

Seine Lösung in concentrirtem wässrigem Ammoniak setzt braunrothe Nadeln ab, das Ammoniumsalz der Bromanilaminsäure, aus dessen wässriger Lösung durch Säuren die Bromanilaminsäure, $C_6 Br_2 O_2 \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix}$, in schwarzen Nadeln ausfällt.

Aus seiner Lösung in alkoholischem Ammoniak scheidet sich das Bromanilamid, $C_6 Br_2 O_2 \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$, in braunrothen Nadeln ab.

Setzt man zu seiner Lösung in heissem Benzol überschüssiges Anilin, so fallen augenblicklich glänzende, schwarzbraune Tafeln aus, die selbst von siedendem Alkohol nicht gelöst werden: ein Körper, der an Stelle der beiden Amidgruppen im Bromanilamid zweimal den Anilinrest enthält, also Bromanilanilid, $C_6 Br_2 O_2 \begin{matrix} NH.\,C_6 H_5 \\ NH.\,C_6 H_5 \end{matrix}$, ist.

Die Scheidung des Bromanils in seine Bestandtheile, in Tri- und Tetrabromchinon ist auch mir nicht gelungen. Wie oben erwähnt, ergab eine Verbrennung nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol fast genau dieselben Resultate, wie die der rohen Substanz. Ich versuchte nun die Scheidung durch fractionirte Sublimation auszuführen. Da Trichlorchinon

bei etwa 130°, Tetrachlorchinon bei etwa 150° anfängt zu sublimiren, so war ich zu der Annahme berechtigt, dass die Bromverbindungen sich ebenso verhielten, zumal ich bei der scharfen Trocknung eine geringe Sublimation schon bei 140° bemerkt hatte. Ich brachte deshalb die vollständig trockene Substanz zwischen 2 Uhrgläsern in ein Luftbad, welches ich langsam bis 140° erwärmte und bei dieser Temperatur constant erhielt. Die an das obere Glas sublimirten Krystalle wurden von Zeit zu Zeit entfernt und aufs Neue derselben Operation unterworfen. Die so erhaltenen goldgelben Blättchen, die genau das Aussehen und das Verhalten der Muttersubstanz zeigten, wurden direkt einer Analyse unterworfen:

0,3022 Grm. Substanz gaben 0,2070 Grm. CO_2 und 0,0130 Grm. H_2O entsprechend 0,0564 Grm. oder 18,68% C und 0,0014 Grm. oder 0,46% H.

Die Zusammensetzung derselben hatte sich also gar nicht geändert.

Zur Trennung wurde darauf das von Graebe[1]) für Chloranil angegebene Verfahren versucht. Das Gemenge wurde, in Wasser suspendirt, um es in die den Hydrochinonen analogen Verbindungen überzuführen, Tage lang mit schwefliger Säure behandelt, wobei die Reaction durch Erwärmen unterstützt wurde. Die schön goldgelben Blättchen wurden nach und nach dunkler und zuletzt braun. Darauf wurde, um die schweflige Säure zu verjagen, gekocht, vorsichtig mit Decantation

---

[1]) Zeitsch. f. Chem. 11. S. 464.

filtrirt, und der Rückstand mit Wasser oft ausgekocht. Die Lösung, welche event. das Tribromhydrochinon enthalten musste, wurde durch langsames Eintragen von rauchender Salpetersäure wieder oxydirt. Nach einiger Zeit schieden sich aus der wässrigen Lösung kleine gelbe Blättchen ab, die durch Sublimation gereinigt wurden, leider aber in einer so geringen Anzahl vorhanden waren, dass eine Analyse davon nicht gemacht werden konnte. Dem ganzen Habitus und der Analogie mit Chloranil zufolge muss ich jedoch annehmen, dass es Tribromchinon ist.

Die bei der Behandlung mit heissem Wasser zurückbleibende Substanz, welche dem grössten Theile nach Tetrabromhydrochinon sein musste, wurde mit etwas Wasser übergossen und auf dieselbe Weise oxydirt. Die braun gefärbten Krystalle wurden nach und nach wieder gelb. Es wurde dann filtrirt, und der Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, von dem beträchtliche Mengen dazu erforderlich waren. Auch jetzt noch hatte sich die Zusammensetzung wenig geändert, wie die Analyse ergab:

0,2816 Grm. Substanz gaben 0,1922 Grm. CO_2 und 0,0090 Grm. H_2O, entsprechend 0,0524 Grm. oder 18,61 % C und 0,0010 Grm. oder 0,35 % H;

ungefähr dieselben Zahlen, wie die übrigen Analysen.

Die Trennung des Tetrabromchinon vom Tribromchinon ist folglich nicht vollständig zu bewerkstelligen.

Ein Versuch, aus Tribromanilin und Brom dies Bromanil darzustellen, hatte keinen Erfolg, indem die beiden Substanzen in viel Wasser suspendirt auf dem

Wasserbade längere Zeit erwärmt sich in eine schwarze, theerartige Masse verwandelt hatten, woraus durch siedenden Alkohol, Eisessig, concentrirte Schwefelsäure keine Untersuchungs fähige Substanz auszuziehen und durch vorsichtige Sublimation nur sehr wenig Nadeln von Tribromanilin zu erhalten waren; während anzunehmen ist, dass, hätte sich Bromanil gebildet, dies mit ausserordentlicher Leichtigkeit sublimirt wäre.

Es scheint sich daher das Bromanil durch direkte Einwirkung von Brom auf nascirendes Anilin gebildet zu haben, analog der von Hofmann[1]) beobachteten Bildungsweise von Chloranil aus Anilin und einem aus Kaliumchlorat und Salzsäure bestehenden Chlorgemisch.

Abkömmlinge des Monobromanilins.

Das zu folgenden Versuchen verwandte und auf dem oben angegebenen Wege dargestellte Monobromanilin bildet bei 63—64° schmelzende, grosse farblose Octaëder, welche sich an der Luft leicht etwas röthen, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Aus letzteren Lösungsmitteln scheidet sich die Verbindung nicht sofort krystallinisch, sondern erst als Oel ab, welches aber nach heftigem Rühren zu einer deutlichen Krystallmasse erstarrt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 47. S. 67.

Bromacetanilid.

Bromanilin wurde mit überschüssigem Eisessig mehrere Stunden lang im Kolben mit aufrechtstehendem Kühler digerirt. Die Operation verläuft ebenso leicht und vollständig, wie die Bildung von Acetanilid durch Erhitzen des essigsauren Anilins. Die beim Erkalten erstarrende Masse konnte durch Destillation nicht gereinigt werden, da schon bei einer niedrigen Temperatur Verkohlung eintrat. Sie wurde daher zur Entfernung des überschüssigen Eisessigs mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Monobromacetanilid $\left.\begin{matrix} C_6H_4Br \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N$ bildet beim schnellen Erkalten oder aus sehr concentrirten Lösungen erhalten grosse farblose Rhomboëder, sonst lange weisse Nadeln. Beide Krystalle schmelzen bei 165 — 166°, (Hübner und Retschy 167 — 168°) sind in heissem Wasser etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich. Ganz dasselbe Verhalten zeigt das durch Bromiren von Acetanilid in essigsaurer Lösung erhaltene Monobromacetanilid.

0,3369 Grm. Substanz lieferten mit chlorfreiem Aetzkalk geglüht nach dem Lösen in Salpetersäure mit $AgNO_3$ gefällt 0,2960 Grm. AgBr entsprechend 0,1260 Grm. Br.

	Theorie	Versuch
Brom.	37,38.	37,40.

Nitrobromacetanilid.

Die Nitrirung des Bromacetanilids wurde auf gewöhnliche Weise vollzogen. Es wurde unter Schütteln und starker Abkühlung so lange in rauchende Salpetersäure eingetragen, als es sich darin löste; darauf die Säure noch einige Minuten einwirken gelassen und dann das Gemisch in kaltes Wasser gegossen. Das niederfallende, schwach gelblich gefärbte Oel erstarrte nach kurzer Zeit und wurde dann mit Wasser, in dem es etwas löslich ist, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Sorgt man nicht für starke Kühlung, so tritt eine tiefgehende Zersetzung ein und es resultirt eine dunkle, harzartige Masse, aus welcher durch Alkohol wenig auszuziehen ist.

Das Nitrobromacetanilid $\left.\begin{matrix} C_6H_3BrNO_2 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N$ sublimirt in grünlich gelb gefärbten, glänzenden Nadeln, die bei 102° schmelzen, während Hübner und Retschy 104° angeben, ist in siedendem Wasser etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich, woraus es sich in schwefelgelben Nadeln abscheidet. Die Brombestimmung ergab:

0,2626 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Carius behandelt 0,1919 Grm. AgBr, entsprechend 0,0816 Grm. Br.

Theorie	Versuch
Brom. 30,88	31,17.

Nitrobromanilin.

Aus dem Nitrobromacetanilid suchte ich, analog der Darstellung des Bromanilins aus Bromacetanilid, durch Digestion mit Natriumhydrat die Acetgruppe herauszunehmen. Wendet man hierzu die Substanz in alkoholischer Lösung an, so dass also alkoholisches Natriumhydrat wirkt, so geht beim längeren Kochen die Zersetzung leicht zu weit, und es resultirt eine schwarze, theerartige Masse, die zur weiteren Untersuchung wenig geeignet ist. Man darf daher eine alkoholische Lösung nur eben mit Alkali aufkochen, bis dieselbe eine schön rothe Farbe annimmt, und dann mit Wasser fällen. Zweckmässiger ist folgende Methode, welche auch Hübner und Retschy zur Darstellung angewandt haben:

Man erhitzt die Substanz mit wenig Wasser und fügt dann Natronlauge zu; die in der Flüssigkeit suspendirten Krystalle lösen sich augenblicklich auf, und bei dem Erkalten scheiden sich reichliche Mengen des neuen Körpers aus. Oder: Nitrobromacetanilid wird mit viel überschüssigem Natriumhydrat digerirt und dann im Wasserdampfstrom destillirt; — eine Operation, die längere Zeit erfordert, aber die gesuchte Verbindung gleich in vorzüglicher Reinheit liefert. Es setzen sich schon im Kühler grosse Mengen gelber Nadeln ab, und aus dem Destillat wurde theils durch Eindampfen, theils durch Ausziehen mit Aether weitere Mengen gewonnen.

Die auf diese Methoden dargestellte Substanz wurde nach der Reinigung durch Umkrystallisation aus Alkohol der Analyse unterworfen:

I. 0,2994 Grm. Substanz gaben 0,5687 Grm. CO_2 und 0,0778 Grm. H_2O, entsprechend 0,1005 Grm. C. und 0,0086 Grm. H.

II. 0,3285 Grm. Substanz gaben 0,3983 Grm. CO_2 und 0,0715 Grm. H_2O, entsprechend 0,1086 Grm. C. und 0,00794 Grm. H.

III. 0,1552 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Carius 0,1344 Grm. AgBr. entsprechend 0,05719 Grm. Br.

IV. 0,2915 Grm. Substanz gaben nach der Methode von Dumas bei 16° C und 757^{mm} Barometerhöhe 31,6 C. C. N, entsprechend bei 0° und 760^{mm} Barometerhöhe 29,2 C. C. oder 0,03668104 Grm. N.

	Theorie		Versuch			
			I	II	III	IV
C_6	— 72	— 33,18	33,56	33,06	—	—
H_5	— 5	— 2,30	2,87	2,41	—	—
N_2	— 28	— 12,90	—	—	12,58	—
Br	— 80	— 36,86	—	—	—	36,84.
O_2	— 32	— 14,76	—	—	—	—
	217.	100,00.				

Der analysirte Körper ist mithin das erwartete Nitrobromanilin $\left.\begin{matrix} C_6H_3BrNO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ N.

Dasselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Aus allen Lösungsmitteln krystallisirt es in goldgelb gefärbten Nadeln, die bei 112° schmelzen und unzersetzt sublimirbar sind.

Wie zu erwarten war, hat das Anilin durch Einführung der Nitrogruppe und des Broms in sein Molekül seine basischen Eigenschaften vollständig verloren. Das Nitrobromanilin bildet keine Salze mehr; es löst sich zwar in concentrirten Säuren auf, fällt aber beim langsamen Verdunsten oder auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

Dasselbe Verhalten haben auch Hübner und Retschy beobachtet, den Körper jedoch aus heissem Wasser krystallisirt in orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkte 110° erhalten.

Bromphenylendiamin.

Zur Amidirung des Nitrobromanilins wurde dasselbe mit weniger Salzsäure, als zu seiner Lösung erforderlich ist, erwärmt und durch Einfügen von granulirtem Zinn eine lebhafte Wasserstoffentwickelung hervorgebracht. Nach kurzer Zeit lösten sich die in der Flüssigkeit suspendirten Krystalle auf, und beim Erkalten schied sich ein schön krystallisirendes Zinnchlorürdoppelsalz in feinen Nadeln aus. Die ganze Masse wurde sodann durch wiederholtes Eindampfen im Wasserbade von der überschüssigen Salzsäure befreit, in viel Wasser aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, einige Stunden in mässiger Wärme stehen gelassen, filtrirt, eingeengt und die nun entzinnte Lösung durch Natronlauge zersetzt.

Die freie Base krystallisirt in kleinen Nadeln, schmilzt bei 62—63°, (Hübner und Retschy 63°) ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Der

Formel $C_6H_3Br(NH_2)_2$ entsprechen folgende gefundene Werthe:

0,2136 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Carius 0,2130 Grm. Ag Br. entsprechend 0,09064 Grm. Br.

	Theorie	Versuch.
Brom.	42,78	42,43.

Soweit war diese Untersuchung vorgeschritten, als die erwähnte Abhandlung von Hübner und Retschy, welche diese Base einer eingehenden, erschöpfenden Untersuchung unterzogen hatten, veröffentlicht wurde. Ich meinerseits habe daher nur einige ihrer Salze dargestellt, aber nicht analysirt. Nach den Beobachtungen der genannten Herren vermag dieselbe vermöge des sauren Bromatoms nur ein Atom einer Säure aufzunehmen.

Das salzsaure Salz bildet in Wasser ausserordentlich leicht, in concentrirter Salzsäure schwer lösliche farblose Nadeln, die sich an der Luft und im Licht roth färben.

Das Platindoppelsalz ist in Wasser leicht löslich, und sehr leicht zersetzbar, so dass nur schwierig gut ausgebildete Krystalle zu erhalten sind.

Das schwefelsaure Salz bildet kleine farblose Blättchen, ist in kaltem Wasser wenig, leichter in kochendem löslich.

Aethenylbromphenylendiamin.

Hobrecker[1]) untersuchte die Reductionsprodukte der Nitracetverbindungen des Anilins und seiner Homologen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872. S. 920.

und kam dabei zu interessanten Resultaten. Während beim Nitracetanilid selbst die Reaction normal verlief, indem unter gleichzeitiger Entfernung der Acetylgruppe Phenylendiamin gebildet wurde, war dies bei den Homologen nicht der Fall. Als derselbe nämlich Nitracettoluid, -xylid und -phenylendiamin mittelst Zinn und Salzsäure reducirte, bildeten sich Produkte, welche dem von Hofmann[1]) durch Behandlung eines Gemenges von Anilin und Acetanilid mit Phosphortrichlorid erhaltenen und von demselben Aethenyldiphenyldiamin genannten Körper analog sind. Hofmann wies nämlich nach, dass bei dieser Reaction durch Austritt der beiden Wasserstoffatome aus der Amidgruppe des Anilins und des Sauerstoffatoms aus der Acetylgruppe des Acetanilids beide Moleküle sich zu einem nach folgender Gleichung vereinigen:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_6H_5' \\ C_6H_5' \\ C_2H_3''' \\ H' \end{matrix}\right\} N_2$$

Derselbe Austritt von Wasser tritt bei der Reduction der Nitracetverbindungen der Homologen des Anilins ein: z. B. aus Nitracettoluid bildet sich Aethenyltoluylendiamin nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_3.CH_3.NH_2 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_6H_3.CH_3'' \\ C_2H_3''' \\ H' \end{matrix}\right\} N_2.$$

Constatirt ist dies von Hobrecker bei den Körpern,

---

[1]) Jahresber. f. 1865. S. 414.

welche aufgefasst werden können als aus dem Nitracetanilid durch Vertretung eines Wasserstoffs im Benzolkern durch die Amid- oder Methylgruppe entstanden; es war nun von einigem Interesse zu untersuchen, ob schon die Einfügung eines Broms genügt, diese Reaction zu Wege zu bringen. Ich habe desshalb das Nitrobromacetanilid mittelst Zinn und Salzsäure einer energischen Wasserstoffentwickelung unterworfen. Nach kurzer Zeit hatten sich die Krystalle gelöst; die Masse wurde darauf zur Trockne verdampft, mit Schwefelwasserstoff entzinnt und mit vorsichtigem Zusatz von Natronlauge zersetzt. Zur Reinigung wurde die Base ins essigsaure Salz verwandelt und nun mit Ammoniak vollständig rein abgeschieden.

Sie bildet kleine undeutliche Nadeln, aus heissem Wasser krystallisirt Blättchen, löst sich in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht und ist auch in erwärmten Alkalien löslich. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 206—207° gefunden. Einige Salze wurden dargestellt.

Das Chlorid, erhalten durch Auflösen der Base in wenig concentrirter Salzsäure, ist in Salzsäure sowol wie in Wasser ausserordentlich leicht löslich, bildet beim freiwilligen Verdunsten der Lösung derbe Nadeln von etwas röthlicher Farbe.

Das Nitrat, erhalten durch Zusatz von Salpetersäure zur alkoholischen Lösung, bildet schwer lösliche, farblose sternförmig gruppirte Nadeln.

Das Sulfat, erhalten durch Auflösen in heisser concentrirter Schwefelsäure, kleine schwer lösliche Nadeln.

Das Platindoppelsalz, röthliche Nadeln, in Wasser

leicht, in Alkohol und besonders in Aether schwer löslich; dasselbe konnte bei 100° ohne Zersetzung zu erleiden getrocknet werden und wurde dann der Analyse unterworfen:

0,1352 Grm. Substanz liessen nach dem Glühen 0,0318 Grm. Pt. zurück und

0,1090 Grm. Substanz 0,0258 Grm. Pt.

	Theorie	Versuch
Pt.	23,65	23,52
		23,67.

Es ist somit wirklich das Aethenylbromphenylendiamin entstanden. Die Einfügung eines Broms in Nitracetanilid genügt also schon, bei der Reduction durch Austritt von Wasser einen Körper von obiger Zusammensetzung zu bilden, dessen Formel $\left.\begin{matrix} C_6 H_3 Br'' \\ C_2 H_3''' \\ H' \end{matrix}\right\} N_2$ sein würde.

Zu ganz demselben Resultate gelangten auch Hübner und Retschy, indem dieselben nach Entfernung des Broms Aethenylphenylendiamin erhalten haben.

Abkömmlinge des Dibromanilins.

Zur Darstellung des Dibromacetanilids ist die Bromirung von Acetanilid, wie oben bemerkt, nicht geeignet. Es wurde daher der zweite von der Theorie gebotene Weg, die Acetylirung von Dibromanilin beschritten.

Dibromacetanilid.

Das in platten Nadeln krystallisirende, bei 79,5° schmelzende Dibromanilin wurde mit überschüssigem Eisessig im Kolben mit Rückflusskühler digerirt. Die Operation geht nicht so schnell vor sich, wie die Bildung von Monobromacetanilid. Nach einigen Tagen ist immer noch etwas Dibromanilin unangegriffen vorhanden, das durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure leicht fortgenommen werden kann.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol mit Zuhilfenahme von etwas Thierkohle gereinigt, bildet es ganz analog der Monoverbindung entweder lange weisse Nadeln oder kleine farblose Rhomboëder. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 146°. Sie lösen sich schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol und ebenso in Aether. Die Brombestimmung ergab Zahlen, die für die Formel $\left.\begin{matrix} C_6H_3Br_2 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N$ stimmen:

0,1461 Grm. Substanz lieferten nach der Methode von Carius 0,1883 Grm. AgBr, entsprechend 0,0801 Grm. Br.

	Theorie	Versuch
Brom	54,60	54,82.

Nitrodibromacetanilid.

Rauchende Salpetersäure wirkt viel weniger heftig auf Di- als auf Monobromacetanilid ein. Man muss

die Substanz vollständig trocken in die Säure einfügen, und es ist sogar rathsam, nicht zu stark zu kühlen. Nachdem man die Säure mehrere Stunden hat einwirken lassen, fällt man die dadurch erhaltene rothe Lösung mit viel Wasser und erhält so neben wenigen weitergehenden Zersetzungsprodukten reichliche Mengen des verlangten Körpers, welcher durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, in dem er leicht löslich ist, gereinigt werden kann.

Derselbe ist wenig in heissem Wasser, in grosser Menge dagegen ausser in Alkohol in Aether und in Alkalien löslich und scheidet sich aus diesen Lösungen in feinen gelbgefärbten Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 209° gefunden wurde. Die Analyse lässt über die Natur des Körpers, des Nitrodibromacetanilids $\left.\begin{matrix} C_6H_2Br_2NO_2 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\}$ N keinen Zweifel zu:

0,1812 Grm. Substanz lieferten 0,2011 Grm. Ag Br entsprechend 0,0855 Grm. Br.

0,3143 Grm. Substanz gaben 0,3279 Grm. CO_2 und 0,0550 Grm. H_2O entsprechend 0,0894 Grm. C und 0,0061 Grm. H.

	Theorie		Versuch
C_8	— 96 —	28,4	28,44
H_6	— 6 —	1,77	1,94
Br_2	— 160 —	47,33	47,18
N_2	— 28 —	8,28	—
O_3	— 48 —	14,22	—

Nitrodibromphenol.

Von Alkalien wird Nitrodibromacetanilid bei weitem nicht so leicht angegriffen, wie die Monobromverbindung. Bei dieser genügt das einfache Aufkochen mit Natronlauge, um die Acetgruppe abzuscheiden; jener wird unter denselben Bedingungen gar nicht angegriffen und beim längeren Digeriren mit fixen Alkalien verläuft die Reaction nach einer andern Richtung hin. Versetzt man die in kochendem Wasser suspendirte Substanz mit Kali- oder Natronlauge, so löst sie sich darin auf, fällt aber, wenn das Kochen nur einige Zeit fortgesetzt wird, bei Zusatz einer Säure unverändert wieder aus. Der Umstand dagegen, dass beim länger andauernden Digeriren Ammoniak in Strömen entweicht, deutet darauf hin, dass die Reaction in der von Andreoni und Biedermann[1]) für Nitroacetnaphtylamin zuerst beobachteten Weise verläuft, indem dieselben aus dieser Verbindung beim Kochen mit concentrirter Natronlauge unter Austritt von Ammoniak Nitronaphtol erhalten haben. Der Process würde dann bei meiner Verbindung nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\left.\begin{matrix} C_6\,H_2\,Br_2\,NO_2 \\ C_2\,H_3\,O \\ H \end{matrix}\right\} N + 2.\,Na\,OH = C_2\,H_3\,Na\,O_2 + NH_3 + C_6\,H_2\,Br_2\,NO_2\,O\,Na.$$

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, werden folgende Versuche unternommen. Hätte sich

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6. 343.

neben dem Phenol ein bromirtes Nitranilin gebildet, so war zu erwarten, dass dasselbe mit Wasserdämpfen übergetrieben werden konnte. Als ich jedoch, nachdem die Ammoniakentwicklung nachgelassen hatte, diese Operation vornahm, ging nur eine Spur zarter, gelber Nädelchen über und nach einigen Tagen schieden sich aus dem Retortenrückstande lange weiche Nadeln ab, die für das Natronsalz des Nitrodibromphenols gehalten wurden. Da ihre Reinigung mit grossen Schwierigkeiten verbunden war, so zersetzte ich dieselben mit kochender Salzsäure und zog mit Aether aus. Nach dem Verdunsten desselben wurde die als harzartige Masse zurückbleibende Säure mit etwas Ammoniak aufgenommen und dann auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz als carmoisinrothes Pulver gefällt, welches in Wasser beinahe unlöslich ist und von Alkohol zersetzt wird. Bis jetzt ist es mir nicht gelungen, dasselbe in einen analysirbaren Zustand zu bringen. Das Kali- und Natronsalz bildet rothe Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich sind; das Ammoniumsalz kleine farblose leicht lösliche Nadeln.

Leider steht mir augenblicklich wenig dieser Säure zur Verfügung, so dass ich ihre vollständige Identität mit einem der beiden bekannten Nitrodibromphenolen bislang noch nicht mit Sicherheit habe feststellen können. Dem Aussehen und dem Verhalten ihrer Salze zufolge scheint sie mit dem von Körner[1]) durch Nitriren von Dibromphenol und von Brunck[2]) durch Bromiren vom flüch-

[1]) Jahresber. 19. S. 576. [2]) Jahresber. 20. S. 618.

tigen Nitrophenol erhaltenen Nitrodibromphenol identisch zu sein, welches nach der jetzt geltenden Ansicht seine Bestandtheile nach folgender Reihenfolge gruppirt enthält, 1. Hydroxyl, 2. Brom, 3. Nitro, 4. Brom. Ist dies in der That der Fall, so wäre damit erwiesen, dass im Dibromanilin vom Schmelzpunkte 79,5°, dem Ausgangspunkte dieser Untersuchung, die Bromatome die Stellung 2,4 inne haben.

Nitrodibromanilin.

Wenn es mir demnach bei vielen unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen auch nicht gelungen ist, beim Digeriren mit fixen Alkalien aus dem Nitrodibromacetanilid die Acetgruppe allein herauszunehmen, ohne gleichzeitig weitere Zersetzung nach der angedeuteten Richtung hin zu veranlassen, so geht die Operation mit überraschender Schnelligkeit und Leichtigkeit vor sich, wenn man dieselbe im geschlossenen Rohr mit Ammoniak bewirkt.

Beim Digeriren mit concentrirtem wässrigem Ammoniak bei 100°, besser bei 160—180° ist die Umsetzung binnen kurzer Zeit vollzogen und im Rohr setzen sich reichliche Mengen von schönen goldgelben Krystallen ab. Waschen mit etwas Wasser und Alkohol genügt, sie vollständig rein zu erhalten. Die Brombestimmung liess sie, wie zu erwarten stand, als Nitrodibromanilin erkennen:

0,1133 Grm. Substanz gaben 0,1428 Grm. Ag Br entsprechend 0,06078 Grm. Br.

	Theorie	Versuch
Brom	54,05	53,64.

Das Nitrodibromanilin $C_6H_2Br_2NO_2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$ krystallisirt in goldgelben Nadeln, die in Wasser ziemlich unlöslich, in Alkohol, vorzüglich in heissem, leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 123° und bei höherer Temperatur sublimiren sie unzersetzt. Ebenso wie das Monobromnitranilin ist dieser Körper vollständig indifferent.

Abkömmlinge des Tribromanilins.

Behufs Darstellung des Tribromacetanilids ist die Bromirung von Acetanilid, wie oben gezeigt, nicht anwendbar; es wurde daher die Acetylirung von Tribromanilin vorgenommen. Dieser Körper bildet lange weisse, in heissem Alkohol und besonders in Eisessig leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 117°. Auf die gewöhnliche Weise durch Mischen von Brom oder Bromwasser mit Anilin oder der wässrigen Lösung eines seiner Salze dargestellt ist es meistens dunkel, fast schwarz gefärbt, welche Farbe durch mehrmaliges Umkrystallisiren, selbst unter Zuhilfenahme von etwas Thierkohle, nur schwierig zu entfernen ist. Jedoch auf die oben angedeutete Weise, durch Zufügen von Brom zu einer alkoholischen Lösung von Acetanilid, durch mässige Wärme unterstützt, gewonnen, habe ich es nur in mehrere Centimeter langen, glänzend weissen

Nadeln erhalten, die ihren Glanz im Licht und an der Luft lange Zeit bewahren.

Tribrommonoacetanilid.

Der Versuch, Tribromanilin durch mehrtägiges Digeriren mit Eisessig zu acetyliren, misslang; dasselbe war nach 8 tägigem Kochen im Kolben mit Rückflusskühler vollständig unangegriffen, ebenso beim Erhitzen auf 100 und 150° im geschlossenen Rohr; — bei einer höhern Temperatur erfolgte unfehlbar Verkohlung der ganzen Masse, so dass ich von weiteren Versuchen nach dieser Richtung hin Abstand nehmen musste. Jedoch sehr schnell und glatt verläuft die Acetylirung bei der Benutzung von Acetylchlorid. Mischt man vollständig trocknes Tribromanilin mit Acetylchlorid im Ueberschuss, so ist zwar in der Kälte keine Einwirkung wahrnehmbar; setzt man aber die Masse während einiger Stunden einer gelinden Wärme aus, so ist die Umwandlung vollständig vor sich gegangen. Zur Verjagung des überschüssigen Acetylchlorids wurde kurze Zeit in einer Porcellanschale erhitzt, bis der characteristische Geruch verschwunden war; dann wurde die zurückbleibende Masse zerkleinert, auf ein Filter geworfen, mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, mehrmals umkrystallisirt.

Ganz so wie die beiden niedriger bromirten Acetderivate bildet das Tribromacetanilid entweder kleine weisse Nadeln oder farblose Rhomboëder vom Schmelz-

punkte 232°. Die erwartete Zusammensetzung des nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2Br_3 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + C_2H_3OCl = HCl + \left.\begin{matrix} C_6H_2Br_3 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N$$

gebildeten Körpers dokumentirt die Brombestimmung:

0,1314 Grm. Substanz lieferten 0,2003 Grm. Ag Br, entsprechend 0,08523 Grm. Br.

	Theorie	Versuch
Brom	64,50	64,86.

Tribromdiacetanilid.

Man sieht bei Bildung des Tribrommonacetanilids erfolgt die Reaction genau so wie bei der schon lange bekannten Bildung von Acetanilid aus Anilin und Acetylchlorid. Wendet man statt dieses letzteren das andere gebräuchliche Mittel, das Essigsaureanhydrid an, so gelangt man dabei zu einem andern, aber nicht ganz unerwarteten Resultate.

Die Anilide sind ja aufzufassen als Ammoniake, in denen ein Wasserstoffatom durch Phenyl, die andern beiden theilweise oder ganz durch Säureradikale vertreten sind. Im ersteren Falle entsteht z. B. durch Eintritt einer Acetgruppe das Acetanilid, im letzteren durch den Eintritt zweier Gruppen das Diacetanilid. Diesen letzteren Körper erhielt Hofmann[1]) bei der Einwirkung von Eisessig auf Phenylsenföl in geschlossenen

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1870. S. 761.

Röhren unter Entwicklung von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} CS'' \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N + 2.\ C_2H_4O_2 = CO_2 + H_2S + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} N.$$

Das dreifach substituirte Bromderivat dieses Körpers habe ich nun bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Tribromanilin erhalten. Vergegenwärtigt man sich die Möglichkeiten dieser Einwirkung, so kann dieselbe entweder auf 2 Moleküle Anilin unter Bildung einer Monacetverbindung nach folgender Gleichung erfolgen:

$$2.\ \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + 2.\ \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

oder auf ein Molekül unter Bildung einer Diacetverbindung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} N.$$

Der erste Fall tritt ein bei dem Anilin selbst, der zweite bei den substituirten Anilinen, wenigstens bei dem von mir untersuchten Tribromanilin.

Digerirt man dieses mit Essigsäureanhydrid einige Stunden lang bei mässiger Wärme, so ist die Umwandlung vollständig vor sich gegangen. Die beim Erkalten erstarrende Masse wurde genau so wie die Monacetverbindung gereinigt. Die Analysen lassen über die wirklich stattgefundene Reaction keinen Zweifel zu:

I. 0,2883 Grm. Substanz gaben 0,3935 Grm. Ag Br, entsprechend 0,1674 Grm. Br.

II. 0,3634 Grm. Substanz gaben 0,4936 Grm. Ag Br, entsprechend 0,2100 Grm. Br.

III. 0,2584 Grm. Substanz liessen nach der von Hofmann modificirten Will-Varrentrapp'schen Methode behandelt 0,0587 Grm. Pt zurück, entsprechend 0,00834 Grm. N.

IV. 0,2808 Grm. Substanz lieferten 0,2934 Grm. CO_2 und 0,0570 Grm. H_2O, entsprechend 0,0800 Grm. C und 0,0063 Grm. H.

	Theorie		Versuch			
			I	II	III	IV
C_{10}	— 120	— 28,98	—	—	—	28,49
H_8	— 8	— 1,93	—	—	—	2,24
O_2	— 32	— 7,74	—	—	—	—
N	— 14	— 3,38	—	—	3,22	—
Br_3	— 240	— 57,97	58,08	57,78	—	—
	414	100,00				

Tibromdiacetanilid $\left.\begin{matrix} C_6H_2Br_3 \\ C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}$ N löst sich in heissem Wasser etwas, in Alkohol und Aether leicht, woraus es in feinen, langen, weissen Nadeln anschiesst. Sein Schmelzpunkt wurde bei 123° gefunden, in höherer Temperatur sublimirt es unzersetzt. Wie zu erwarten ist, verliert dasselbe bei Behandlung mit Alkalien die eine Acetgruppe verhältnissmässig leicht, während die andere ausserordentlich stabil ist. Nach etwa halbstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge, Fällen mit Wasser, Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erwies sich der resultirende Körper als Tribrommonoacetanilid;

dasselbe wurde durch Krystallform — fächerartig gruppirte, seidenweiche Nadeln — Schmelzpunkt und eine Brombestimmung identificirt. In der Flüssigkeit konnte mit Leichtigkeit Essigsäure nachgewiesen werden. Jedoch ist es mir nicht gelungen, auch aus der Monoacetverbindung die Acetgruppe abzuscheiden. Von Säuren wird sie gar nicht angegriffen, ebensowenig durch Schmelzen mit Kali.

Nitrotribrommonoacetanilid.

Die Nitrirung des Tribromacetanilids ist mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Bringt man dasselbe vollständig trocken mit rauchender Salpetersäure zusammen, so ist in der Kälte nicht die geringste Reaction zu bemerken, selbst nicht bei Tage langem Stehenlassen der Mischung. Setzt man dieselbe aber der Einwirkung der Wärme aus, so tritt oft eine stürmische Reaction ein, welche vollständige Zersetzung der ganzen Masse zur Folge hat. Ich habe deshalb die Operation in folgender Weise vorgenommen: Von der Lösung in rauchender Salpetersäure wurde immer ein kleiner Theil solange gelinde erwärmt, bis sich reichlich rothe Dämpfe entwickelten, und dann sofort in kaltes Wasser gegossen. Die niederfallende Krystallmasse wurde zur Entfernung von gleichzeitig gebildeten weitergehenden Zersetzungsproducten öfters aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wodurch sie sich von diesen scheiden lässt. Aus der salpetersauren Lösung wurden nach Abstumpfung der Säure mittelst Natrium-

carbonat weitere Mengen gewonnen. Die Ausbeute ist jedoch eine nur mässig befriedigende.

Nitrotribrommonoacetanilid, dem die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6 H Br_3 NO_2 \\ C_2 H_3 O \\ H \end{matrix}\right\} N$$

zukommt, krystallisirt aus heissem Wasser, in dem es wenig löslich ist, und aus Alkohol in kleinen gelblich gefärbten Nadeln. Sublimirt wurde deren Schmelzpunkt bei 199° beobachtet. Die Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1452 Grm. Substanz lieferten 0,1952 Grm. Ag Br, entsprechend 0,08306 Grm. Br.

	Theorie	Versuch
Brom.	57,55	57,20.

Nitrotribromdiacetanilid.

Ganz ähnlich verhält sich Tribromdiacetanilid bei der Nitrirung. Nitrotribromdiacetanilid, auf dieselbe Weise aus letzterem dargestellt, bildet gleichfalls schwach gelb gefärbte Nadeln, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind. Sublimirt lag ihr Schmelzpunkt bei 229°. Der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6 H Br_3 NO_2 \\ C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix}\right\} N$$

entsprechen folgende gefundene Werthe:

Aus 0,2791 Grm. angewandter Substanz wurden erhalten 0,3445 Grm. Ag Br, entsprechend 0,1466 Grm. Br.

	Theorie	Versuch
Brom.	52,28.	52,52.

Nitrotribromanilin.

Auch Nitrotribromdiacetanilid geht durch lang anhaltendes Kochen mit alkoholischem Kali in die nitrirte Monoacetverbindung über, während es mir trotz vielfach modificirter Versuche nicht gelang, auch die zweite Acetgruppe auf diese Weise durch Wasserstoff zu ersetzen, also zu dem dreifach bromirten Nitranilin zu gelangen. Es wurde daher die bei der Entacetylirung des Dibromacetderivates angewandte Methode benutzt.

Nitrotribromacetanilid wurde im geschlossenen Rohr mit concentrirtem wässrigem Ammoniak mehrere Stunden lang erhitzt. Es ist dabei eine Temperatur von 180—200° erforderlich, um vollständige Umsetzung herbeizuführen. Es scheiden sich im Rohr breite gelbe glänzende Nadeln ab, welche durch Waschen mit Alkohol, in dem sie schwer löslich sind, von beigemengten Verunreinigungen leicht zu trennen sind.

Das Nitrotribromanilin ist vollständig indifferent, und bildet lange platte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 215° gefunden wurde. Bei seiner Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0,2954 Grm. Substanz lieferten 0,4463 Grm. AgBr

oder 0,1898 Grm. Br der Formel $\left.\begin{matrix} C_6HBr_3NO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}$ N entsprechend.

Theorie	Versuch
Brom. 64,00.	64,25.

Die Verbindung ist sublimirbar, also mit der von Griess[1]) durch Einwirkung von Brom auf Para-diazoamido-nitrobenzol als Nebenproduct erhaltenen nur isomer. Diese Thatsache stimmt mit der Theorie überein, da Griess sein Product aus dem aus Dinitrobenzol erhaltenen Paranitranilin dargestellt hat, während das meinige aus dem durch die Einwirkung von Brom auf Anilin erzeugten Tribromanilin gewonnen wurde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137. S. 60.